

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月26日

出願番号

Application Number:

特願2002-129381

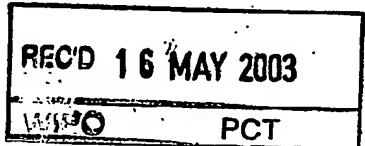
[ST.10/C]:

[JP2002-129381]

出願人

Applicant(s):

本田技研工業株式会社

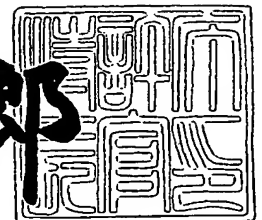


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3031627

【書類名】 特許願

【整理番号】 H102022201

【提出日】 平成14年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング株式会社内

【氏名】 青木 誠志

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目1番1号

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行

【代理人】

【識別番号】 100077746

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区弁天通り2丁目25番地 関内キャピタルビル6F

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳥井 清

【電話番号】 045-201-7858

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806413

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物薄膜太陽電池およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、バッファ層を形成するに際して、C B D 法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにした化合物薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 2】 水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしたことを特徴とする請求項 1 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 3】 塩化インジウムとチオアセドアミドの水溶液を用いて、I n S 系のバッファ層を形成させるようにしたことを特徴とする請求項 1 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 4】 水溶液の p H を低から高に変化させながら内部で膜質の異なるバッファ層を形成させるようにしたことを特徴とする請求項 1 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 5】 第 1 の設定時間のあいだ室温で水溶液に光吸収層を浸して第 1 段階の微粒子状の膜を形成する工程と、第 2 の設定時間のあいだ室温よりも高い所定の温度になるように水溶液を徐々に加熱しながら、光吸収層の面に第 1 段階よりも大きな微粒子状の第 2 段階による膜を重ねて形成する工程と、第 3 の設定時間のあいだ前記所定の温度の水溶液に光吸収層を浸して第 2 段階よりも大きな微粒子状の第 3 段階による膜を重ねて形成する工程とをとるようにしたことを特徴とする請求項 2 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 6】 第 3 段階の微粒子状の膜を形成するに際して、水溶液の p H が高くなるように調整することを特徴とする請求項 5 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 7】 裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池において、バッファ層が n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなることを特徴とす

る化合物薄膜太陽電池。

【請求項 8】 バッファ層が n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造を有していることを特徴とする請求項 7 の記載による化合物薄膜太陽電池。

【請求項 9】 バッファ層が I n S 系のものであることを特徴とする請求項 7 の記載による化合物薄膜太陽電池。

【請求項 10】 バッファ層の下側ほど p H の低い層が形成され、その上側ほど p H の高い層が形成されていることを特徴とする請求項 7 の記載による化合物薄膜太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

図 1 は、一般的な化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示している。それは、SLG（ソーダライムガラス）基板 1 上に裏面電極（プラス電極）となる Mo 電極 2 が成膜され、その Mo 電極 2 上に p 型の光吸収層 5 が成膜され、その光吸収層 5 上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層 6 を介して透明電極（マイナス電極）7 が成膜されている。

【0003】

その化合物半導体による薄膜太陽電池における光吸収層 4 としては、現在 18 % を超す高いエネルギー変換効率を得られるものとして、Cu, (In, Ga), Se をベースとした I - I I I - V I 2 族系の $Cu(In+Ga)Se_2$ による CIGS 薄膜が用いられている。

【0004】

従来、この種の化合物薄膜太陽電池におけるバッファ層として、溶液から化学

的にⅡⅠ-ⅤⅠ族化合物半導体であるCdS膜を成長させることにより、CIS光吸収層と最適なヘテロ接合を得ることができるようにしている（米国特許第4611091号明細書参照）。

【0005】

また、従来、有害物質であるCdを含まない高い変換効率のヘテロ結合を得ることができるバッファ層として、Znを採用したものがある（特開平8-330614号公報参照）。

【0006】

このような従来の化合物薄膜太陽電池では、p型化合物半導体である光吸収層とn型半導体であるバッファ層の組成が全く異なるために、その接合に欠陥が生じやすいものになっている。

【0007】

そして、溶液に光吸収層を浸す際に光吸収層へのZn成分の拡散とZnSの成膜とが同時に進行するので、光吸収層の結晶性やその表面状態によって変換効率のバラツキを生じやすいものになっている。

【0008】

また、従来、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系（InS, InO, InOH）のバッファ層を形成するようにして、組成の均一性および再現性の改善を図るようにしたものが開発されている（Solar Energy Materials & Solar Cells 69 2001 131-137の文献参照）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

解決しようとする問題点は、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系のバッファ層を形成するのでは、一般的にInSはバンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいので、太陽電池としてJsc特性の点で不利になってしまうことである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、光吸収層を水溶液に浸して C B D 法によるバッファ層を形成するに際して、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくい I n S 系材料を用いても、I n S の微粒子が堆積した構造によって光の透過率を良くすることができるようにするべく、C B D 法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにしている。

【 0 0 1 1 】

そして、その際、特に本発明では、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしている。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、バッファ層が n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなるバッファ層を設けるようにしている。

【 0 0 1 3 】

そして、その際、特に本発明では、n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層を設けるようにしている。

【 0 0 1 4 】

【実施例】

図 2 および図 3 は、化合物薄膜太陽電池の製造過程を示している。

【 0 0 1 5 】

まず、図 2 に示すように、S L G (ソーダライムガラス) 基板 1 上に裏面電極としての M o 電極 2 をスパッタリングにより成膜する。次いで、その M o 電極 2 上に C I G S 薄膜による光吸収層 5 を作製するに際して、先に I n 単体ターゲット T 1 を用いた第 1 のスパッタ工程 S P T - 1 によって I n 層 3 2 を成膜したうえで、その上に、C u - G a の合金ターゲット T 2 を用いた第 2 のスパッタ工程 S P T - 2 によって C u - G a 合金層 3 1 を成膜して、I n 層 3 2 および C u -

Ga合金層31からなる積層プリカーサ3を形成する。そして、熱処理工程HEATにおいて、その積層プリカーサ3をSe雰囲気中で熱処理することにより、CIGS薄膜による光吸収層5を作製する。

【0016】

このように、Mo電極層2上にIn層32を設けたうえで、その上にCu-Ga合金層31を設けて積層プリカーサ3を形成するようにしているので、Mo電極層2との界面における元素の固層拡散による合金化を抑制することができる。そして、その積層プリカーサ3をSe雰囲気中で熱処理してセレン化する際に、Mo電極層2側にIn成分を十分に拡散させることができるとともに、拡散速度の遅いGaがMo電極層2との界面に偏析して結晶性の悪いCu-Ga-Se層が形成されることがないようにして、均一な結晶による高品質なP型半導体のCu(In+Ga)Se₂によるCIGSの光吸収層5を作製することができる。

【0017】

したがって、Mo電極層2との界面に、結晶性が悪くて構造的に脆く、かつ導電性を有する異層(Cu-Ga-Se層)が偏析するようなことがなくなり、Mo電極層2との密着性が高くて構造的に強固な、しかもセル間でリークをきたして電池特性が劣化することのない品質の良い光吸収層を得ることができるようになる。

【0018】

次に、図3に示すように、p型の光吸収層5とのヘテロ接合をとるためにn型のバッファ層6を形成する。そして、そのバッファ層6上にZnSなどからなる透明電極7をスパッタリングにより成膜する。

【0019】

本発明は、特に、バッファ層6を形成するに際して、湿式のCBD法を採用して、塩化インジウムとチオアセトアミドの水溶液を用いて、InS系のバッファ層を成膜させるようにしている。

【0020】

実際には、水溶液として、3塩化インジウム4水和物(InCl₃・4H₂O) 0.01M/1と、チオアセトアミド(CH₃CSNH₂) 0.30M/

1 との 2 液を 1 : 1 の割合で混合したものを用いる。

【0021】

そして、その水溶液を用いて、CBD 法によるバッファ層 6 の形成が、図 4 に示す処理工程にしたがって、以下のようにして行われる。

【0022】

まず、第 1 段階として、室温 $T_1^{\circ}\text{C}$ で、水溶液中に光吸収層 5 の面を浸して、水溶液を攪はんしながら、設定時間（5～10 分間） t_1 のあいだその状態を保持する水溶液の攪はんは、以後バッファ層 6 の成膜が終了するまで持続される。

【0023】

第 2 段階として、水溶液中に光吸収層 5 の面を浸した状態のままで、水溶液の温度を所定時間（約 10 分間） t_2 かけて設定温度 $T_2^{\circ}\text{C}$ （ 60°C 程度）にまで上昇させる。

【0024】

次いで、第 3 段階として、水溶液を設定温度 $T_2^{\circ}\text{C}$ に維持しながら、水溶液中に光吸収層 5 の面を浸し続けて、昇温後所定時間（約 40 分間） t_3 の経過をまってバッファ層 6 の成膜を終了する。そして、成膜されたバッファ層 6 の純水によるオーバーフロー洗浄を行う。

【0025】

このような段階的な処理工程をとることによって、第 1 段階では InS による小さな微粒子が堆積した膜が形成され、第 2 段階では先の第 1 段階よりも大きな InS による微粒子状の膜が重ねて形成され、第 3 段階ではさらに第 2 段階よりも大きな InS による微粒子状の膜が重ねて形成されるようになる。

【0026】

このことは、以下のようにして考えられる。

【0027】

水溶液は、室温では、わずかにチオアセトアミド溶液による薄茶色をしたほとんど透明な色をしている。

【0028】

水溶液中でのコロイド成長によって InS の微粒子が堆積することによってバ

ツファ層 6 が形成される過程としては、以下のとおりである。

【0029】

水溶液は昇温とともに白濁し、その白濁は反応が進行するにしたがって濃い白濁から次第に黄色へと変色してくる。In S 自体はオレンジ色の固体であることから、水溶液の白濁は In S 結晶が液中で成長しているものと考えられる。また、白濁色から黄色へと変化することから、水溶液中で In S の微粒子が次第に大きく成長しているものと考えられる。

【0030】

すなわち、白濁色のコロイドは微粒子のサイズが黄色の光の波長に比べて小さいためである。黄色のコロイドは、粒子が成長して In S としてのオレンジ色の光を反射できるサイズとなるためである。

【0031】

また、白濁色から黄色への変色速度は塩化インジウムとチオアセトアミドとの濃度比に関係があり、塩化インジウムの相対濃度が低いと早く変色する傾向にある。

【0032】

そして、室温で光吸収層 5 の面を水溶液に浸してから昇温するまでの間は膜成長し、その昇温後の白濁した水溶液では膜は成長しないことが判明している。

【0033】

したがって、第 1 段階から第 3 段階までの処理工程をとることによって、光吸収層 5 の面に形成されるバッファ層 6 が In S の微粒子のサイズが小から大に変化しながら連続的に分布したものとなるので、図 5 に示すように、ラフネスの大きな光吸収層 5 の表面に対して密着性良くバッファ層 6 を形成することができ、カバレッジが改善する。

【0034】

白濁した状態の水溶液では膜が成長しないことの原因として、大径の粒子では光吸収層 5 の表面との接触面積が小さくなるためであると考えられる。また、小径の粒子が接着剤としての役割を果たすことで、膜が成長するものと考えられる。

【0035】

InSによる微粒子状の膜をバッファ層6として用いることの利点としては、以下のことが考えられる。

- a. 量子サイズ効果によるバンドギャップの拡張
- b. 粒子表面効果によるバンドギャップの拡張
- c. プラズマダメージに対する耐性の改善
- d. 高抵抗膜であることによるシャントパスの低減

【0036】

InSはバンドギャップが小さくて、短波長側の光を透過しにくいので太陽電池に用いる場合に効率的に不利であると考えられているが、それを微粒子状の膜とすることでバンドギャップが小さいことによるネガが克服される。

【0037】

また、本発明では、第1段階から第3段階の処理工程によってバッファ層6を形成するに際して、水溶液のpHの調整を行わせることによって膜質を変化させるようにしている。

【0038】

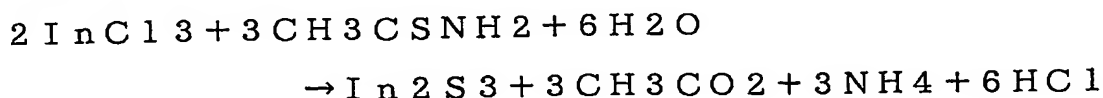
具体的には、第1段階および第2段階の処理工程にあつては水溶液のpHを1～3.5程度にし、第3段階の処理工程では水溶液のpHを3.5～12.0程度にする。

【0039】

それにより、形成されるバッファ層6の下層部分では水溶液を酸性側に調整することでInSリッチな膜質となり、その上層部分では水溶液をアルカリ側に調整することでInOH・InOリッチな膜質となる。

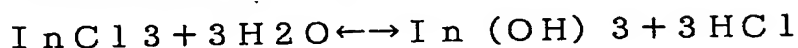
【0040】

塩化インジウムとチオアセトアミドとの水溶液のpHを1～3.5程度としたときの反応は、次式のように進行する。



【0041】

インジウムの3価イオンを含む水溶液ではpHが3.4～12程度にすることで、次式の反応が進行する。



【0042】

これらの反応を利用することで、水溶液のpHを調整することでバッファ層6の膜質を変化させることができるようになる。

【0043】

したがって、光吸収層5とバッファ層6との界面とバッファ層6と透明電極7との界面との両方において、以下のように、最適な条件を満たすことができるようになる。

【0044】

水溶液を酸性側に調整したときに形成されるIn₂S₃リッチな膜はカバレッジが良く、光吸収層5の面に対して良好な接合性が得られる。また、透明電極7の形成過程でのプラズマダメージをバッファ層6との接合界面に到達させないようにするためにはバッファ層6の膜厚を大きくする必要がある。しかし、その際、InSリッチな膜を厚くすることは、InSがバンドギャップが小さい特性を有しているために光の透過率が悪くなるので得策ではない。そのため、水溶液をアルカリ側に調整したとき形成されるIn(OH)₃・In₂O₃リッチな膜質はバンドギャップが大きくなるとともに、透明導電膜としても使用されることから、透明電極7の形成過程でのプラズマダメージの影響を受けることがないように比較的膜厚を大きくしても、光の透過率を低下させることなく透明電極7との整合性が良くなる。

【0045】

【効果】

以上、本発明は、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、バッファ層を形成するに際して、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにし、その際、特に、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するように

したもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくい I n S 系材料を用いても光の透過率が良く、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良いバッファ層を形成することができるという利点を有している。

【 0 0 4 6 】

また、本発明は、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなるバッファ層を設け、その際、特に、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層を設けるようにしたもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくい I n S 系材料によるバッファ層を用いても光の透過率が良くなり、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良くなるという利点を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

一般的な個化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示す正断面図である。

【図 2】

S L G 基板上に裏面電極および光吸収層を形成するまでの製造過程を示す図である。

【図 3】

光吸収層上にバッファ層および透明電極を形成するまでの製造過程を示す図である。

【図 4】

本発明による C B D 法によってバッファ層を形成する際の水溶液の温度変化の状態を示す特性図である。

【図 5】

本発明による C B D 法によって光吸収層の表面に形成されるバッファ層の I n S 微粒子による成膜状態を示す正断面図である。

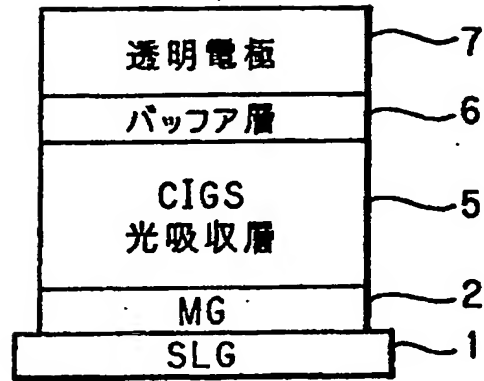
【符号の説明】

- 1 S L G 基板

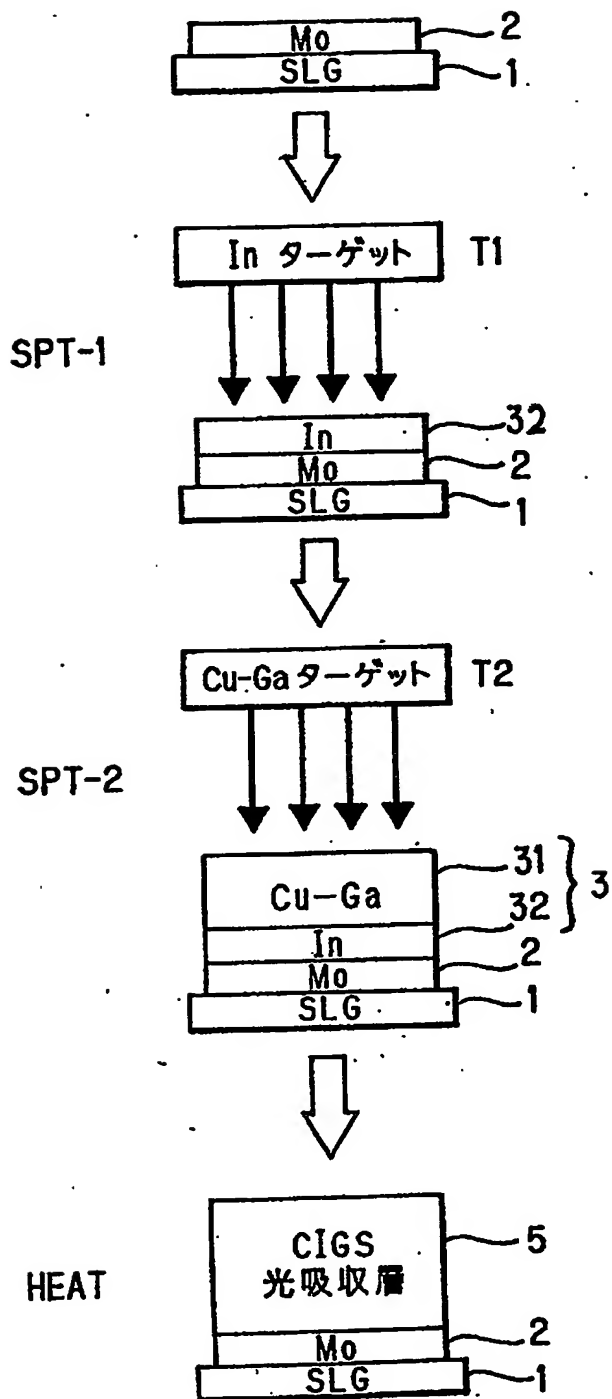
- 2 M o 電極 (裏面電極)
- 5 光吸収層
- 6 バッファ層
- 7 透明電極

【書類名】 図面

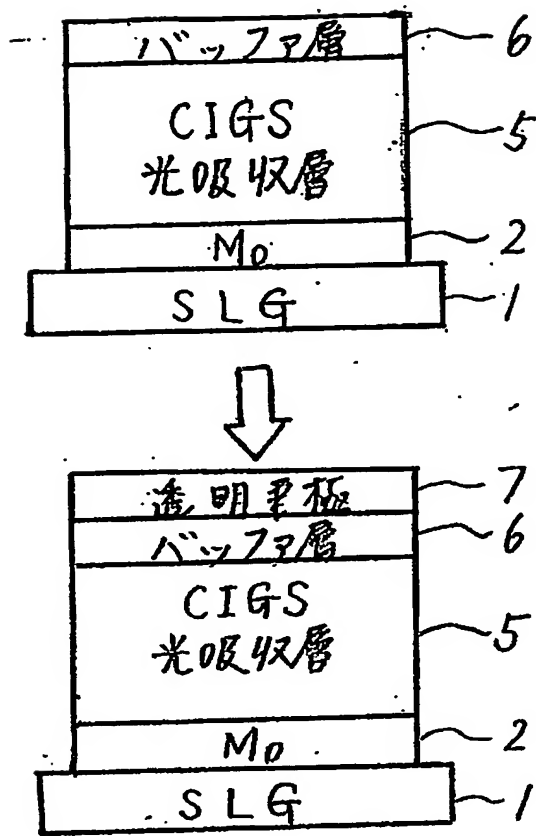
【図1】



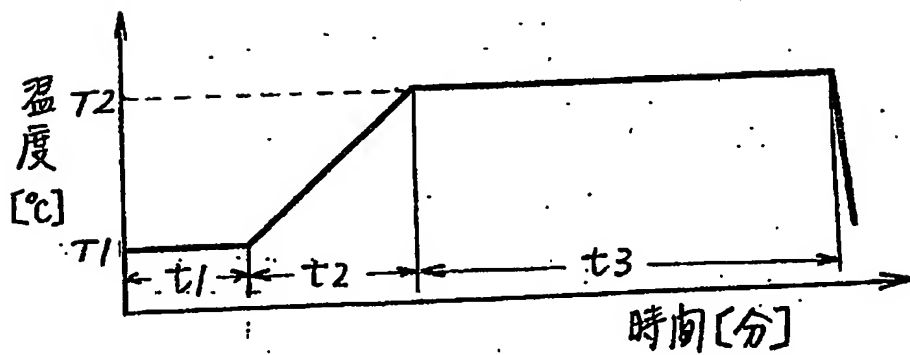
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくい I n S 系材料を用いてバッファ層を形成しても、光の透過率が良く、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良くなるようにする。

【構成】 裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、バッファ層を形成するに際して、C B D 法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにし、その際、特に、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズを小から大に変化させる。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.